

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-216823

(43)Date of publication of application : 06.08.1992

(51)Int.Cl.

C08G 65/28

(21)Application number : 02-411338

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1990

(72)Inventor : MATSUMOTO YUKIO
TAKEYASU HIROMITSU
OZAWA SHIGEYUKI

(54) PRODUCTION OF POLYETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polyether by using a smaller amount of a compound metal cyanide complex so that the produced polyether may be equivalent to that obtained by using a amount of the catalyst and that it may be produced more economically inasmuch as the catalyst can be removed more easily.

CONSTITUTION: A small amount of an initiator containing a compound metal cyanide complex catalyst in a relatively high concentration is reacted with a small amount of a monoepoxide, and after the addition of a large amount of an initiator and a catalyst, the monoepoxide is reacted in a low catalyst concentration until a polyether of a desired molecular weight is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-216823

(43) 公開日 平成4年(1992)8月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/28	N Q P	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平2-411338	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月18日	(72) 発明者	松本 幸夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	武安 弘光 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	小沢 茂幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル類の製造法

(57) 【要約】

【目的】 複合金属シアン化物錯体触媒を用いてポリエーテル類を製造する際、より少量の触媒を用いて多量の触媒を使用した場合と同等のポリエーテル類を製造する。これにより、その後の触媒除去が容易となり、より経済的なポリエーテル類の製造が可能となる。

【構成】 比較的高い濃度の複合金属シアン化物錯体触媒を含む少量のイニシエーターに少量のモノエポキサイドを反応させ、次ぎに多量のイニシエーターと触媒を加えて触媒濃度が低い状態で目的とする分子量のポリエーテル類が得られるまでモノエポキサイドを反応させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターにモノエポキシサイドを開環付加反応させてポリエーテル類を製造する方法において、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下第1のイニシエーターにモノエポキシサイドを開環付加反応させてポリエーテル中間体を製造し、次いで第1のイニシエーターと同一あるいは異なる第2のイニシエーターと任意に複合金属シアン化物錯体触媒とを添加し、しかもそのときのポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの合計に対する複合金属シアン化物錯体触媒の濃度を上記ポリエーテル中間体における複合金属シアン化物錯体触媒の濃度よりも低いものとし、引き続きポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの混合物にモノエポキシサイドを反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造法。

【請求項2】使用する第1のイニシエーターと第2のイニシエーターとの重量比（第1のイニシエーター／第2のイニシエーター）が40／60より5／95である、請求項1の製造法。

【請求項3】複合金属シアン化物錯体触媒の使用量が最終的に得られるポリエーテル類中の濃度で表わして20～200ppmである、請求項1の製造法。

【請求項4】第1のイニシエーターに複合金属シアン化物錯体触媒を300～800ppm添加し、第2のイニシエーターに複合金属シアン化物錯体触媒を250ppm以下添加してポリエーテル中間体に加える、請求項1の製造法。

【請求項5】第1のイニシエーターに、第1のイニシエーターの水酸基あたり平均1分子以上かつ全モノエポキシサイドに対して10重量％以下のモノエポキシサイドを反応させてポリエーテル中間体を製造する、請求項1の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエーテル類の製造方法であり、特に複合金属シアン化物錯体触媒を使用して高分子量のポリエーテルポリオールを製造する方法である。

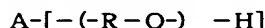
【0002】

【従来の技術】イニシエーターにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを開環反応させて得られるポリエーテル類はポリウレタンなどの合成樹脂の原料、界面活性剤、潤滑剤、その他の用途に広く用いられている。イニシエーターはA-(H)、(A；水酸基含有化合物の水酸基の水素原子を除いた残基、n；1以上の整数)で表わされる水酸基含有化合物である。イニシエーターとしては、例えば1価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、多価フェノールなどがある。また、ヒドロキシアルキルアミノ基を有する化合物（アルカノールアミン類やアミン類-アルキレンオキシサイド付加物など）もイニシエーターとして用いられる。さらに上記イニシ

2

エーターにモノエポキシサイドを反応させて得られるポリエーテル類もまたイニシエーターとして用いられる。

【0003】ポリエーテル類は上記イニシエーターにモノエポキシサイドを多数開環付加反応させて得られる下記のような化合物である。



ただし、(R-O)はモノエポキシサイドの開環反応した単位、mは整数を表わす。

【0004】従来、ポリエーテル類を製造する方法としてアルカリ触媒存在下にモノエポキシサイドを反応させる方法が広く用いられている。アルカリ触媒としては水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物が使用されていた。しかしアルカリ触媒を使用して得られるポリエーテル類では、次のような問題点があった。すなわちモノエポキシサイド、特にプロピレンオキシサイドの異性化により生成した不飽和モノオールが開始剤となり、これにモノエポキシサイドが開環付加した不飽和ポリエーテルモノオール（以下、これも不飽和モノオールという）が生成する。ポリエーテル類の分子量が高くなるにつれて異性化の割合は増え、この傾向は、分子量6500以上（3官能の場合）で顕著になるためモノエポキシサイドにプロピレンオキシサイドを用いた場合、分子量6500以上のポリエーテル類の合成は事実上不可能であった。

【0005】一方、触媒として複合金属シアン化物錯体を用いてポリエーテル類を製造することは知られている（例えば、次の米国特許明細書参照、US 3278457, US 3278458, US 3278459, US 3427256, US 3427334, US 3427335）。この触媒は上記不飽和モノオールの生成が少なく、また極めて高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。また、この触媒は高活性であり、同等活性のアルカリ触媒使用量に比較して触媒使用量が少なくてすむ（通常モル比で1／30～1／500）という特徴も有している。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】しかし上記複合金属シアン化物錯体触媒は以下のような問題点を有している。即ち、イニシエーターにモノエポキシサイドを開環反応させる初期の段階において、イニシエーターに対する複合金属シアン化物錯体触媒の濃度が低い場合、モノエポキシサイドの反応性が低下する、最終的に得られるポリエーテル類の分子量分布が広がる、最終的に得られるポリエーテル類の粘度が高くなる、等の問題を生じる。

【0007】この初期の反応における上記問題を解決するために触媒濃度を高めるとポリエーテル類製造後ポリエーテル類から触媒を除去する精製工程において十分に触媒を除去することが困難となる。特に目的とするポリエーテル類が高分子量のものであるとその粘度が極めて高いものとなるので、多量の触媒を除去することはますます困難となる。しかも反応の初期の段階以降はそれほ

ど高濃度の触媒を必要としないことより、経済性の面でも好ましいとは言えない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされた下記の発明を提供するものである。

【0009】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターにモノエポキシサイドを開環付加反応させてポリエーテル類を製造する方法において、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下第1のイニシエーターにモノエポキシサイドを開環付加反応させてポリエーテル中間体を製造し、次いで第1のイニシエーターと同一あるいは異なる第2のイニシエーターと任意に複合金属シアン化物錯体触媒とを添加し、しかもそのときのポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの合計に対する複合金属シアン化物錯体触媒の濃度を上記ポリエーテル中間体における複合金属シアン化物錯体触媒の濃度よりも低いものとし、引き続きポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの混合物にモノエポキシサイドを反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造法。

【0010】本発明における複合金属シアン化物錯体は、前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。 $M^1 [M^2 (CN)] (H_2O) (R) \dots$ (1)

【0011】ただし、 M^1 はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは、金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の数である。

【0012】一般式(1)における M^1 はZn(II)が好ましく、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、たとえばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミドなどがある。

【0013】上述のごとく一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属塩 $M^1 X$ (M^1 aは上述と同様、Xは M^1 と塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩) $Z [M^2 (CN)]$ (M^2 , x, yは上述と同様。Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e, fはZ, M^2 の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混ぜ合わせ、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機化合物Rを除去することにより製造される。

【0014】ポリシアノメタレート(塩) $Z [M^2 (CN)]$ は、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種

々の金属を使用しうが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、即ちナトリウム塩とカリウム塩である。

【0015】この複合金属シアン化物触媒を用いると、不飽和モノオール含有量の少ない、あるいは不飽和モノオール含有量が少なくかつ極めて高分子量の、ポリエーテル類を合成することが可能である。

【0016】ポリエーテル類は通常モノエポキシサイドとイニシエーターとの混合物に触媒を存在させて反応させることにより製造される。また、反応系にモノエポキシサイドを徐々に加えながら反応を行うこともできる。反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱あるいは冷却することもできる。複合金属シアン化物錯体触媒の使用量は特に限定されるものではないが、最終的に得られるポリエーテル類中の濃度で表わして20~200ppmであるが好ましい。この触媒の最終濃度が低いほどその後ポリエーテル類から触媒を除去する精製が容易となる。この触媒の最終濃度は、必ずしもイニシエーター中の触媒濃度を規定するものではない。なぜなら、イニシエーター中の触媒濃度が一定であっても反応させるモノエポキシサイドの量が多くなるほど触媒の最終濃度は低くなるからである。

【0017】本発明ではモノエポキシサイドの反応を少なくとも2段に分けて行なう。前段では比較的高い触媒濃度で反応を行ない、後段では比較的低い触媒濃度で反応を行なう。そして、前段と後段の間で新たなイニシエーターが追加添加され、そのとき触媒が新たに追加添加されてもよい。前段での触媒濃度が高いことより、モノエポキシサイドの高い反応性が発揮され、後段での触媒濃度が低くてもモノエポキシサイドの高い反応性が確保され、しかも最終的に得られるポリエーテル類の分子量分布は十分に狭くかつポリエーテル類の粘度が低いものとなる。

【0018】本発明において、上記の効果が発揮される理由は明確なものではないが、反応開始時点において反応系内の微量の水分や塩基性不純物などの存在により触媒が被毒され活性が低下するためであると予想される。従って、反応の初期の触媒濃度を高くして初期の活性を確保することにより、たとえ触媒の総使用が同一であっても上記のような1段法とは異なる効果が発揮される。なお、1段法の場合もモノエポキシサイドの反応量に比例して触媒濃度は低下するが、本発明は前段終了時における触媒濃度よりも低い触媒濃度で後段の反応を始めることに特徴がある。

【0019】本発明における前段の反応では、複合金属シアン化物錯体触媒存在下第1のイニシエーターにモノエポキシサイドを反応させてポリエーテル中間体を製造する。前段における触媒濃度は、第1のイニシエーターに対して200ppmを超えることが好ましい。上限は800ppmが

好ましい。前記のように触媒濃度が低過ぎると活性が不十分となり、高過ぎると精製における触媒除去が困難となる。好ましい触媒濃度は300~700ppmである。

【0020】ポリエーテル中間体を製造するための第1のイニシエーターに対するモノエポキシサイドの反応量は、イニシエーターの水酸基1個当たりモノエポキシサイド1分子以上が好ましい。即ち、N個の水酸基を有するイニシエーター1モル当たりNモル以上が好ましい。上限は特に限定されるものではないが、本発明の目的や経済性等の面から、ポリエーテル類の製造に用いる全モノエポキシサイドの10重量%以下が好ましい。通常、これにより目的ポリエーテル類よりも低分子量のポリエーテル中間体が得られる。

【0021】ポリエーテル中間体を製造した後、次に第2のイニシエーターを加える。後段においては、ポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの混合物がイニシエーターとなる。この混合イニシエーターにおける触媒濃度は、ポリエーテル中間体における触媒濃度よりも低いものとする。通常第2のイニシエーターは多量に使用されるので触媒を追加しないと混合イニシエーターにおける触媒濃度が低過ぎる結果となるおそれがある。従って、通常は後段の反応を始める前に触媒を追加する。

【0022】後段の反応を始める際の混合イニシエーターにおける触媒濃度は、50~250ppmであることが好ましい。加えて、この触媒濃度は、前段の終におけるポリエーテル中間体中の触媒濃度よりも両者の差で表わして100ppm以上少ないことが好ましい。追加の触媒は、第2のイニシエーターとは別に添加してもよく、予め第2のイニシエーターに添加して使用してもよい。なお、第2のイニシエーターのイニシエーターに対する触媒使用量は50~250ppmが適当である。

【0023】第1のイニシエーターと第2のイニシエーターの使用割合は特に限定されるものではないが、本発明の目的や経済性等の面から、使用する第1のイニシエーターと第2のイニシエーターとの重量比（第1のイニシエーター/第2のイニシエーター）は、40/60~5/95であることが好ましい。特に、30/70~10/90であることが好ましい。

【0024】後段の反応では、上記混合イニシエーターに目的とする分子量のポリエーテル類が得られるまでモノエポキシサイドを反応させる。2つのイニシエーターの水酸基数が同一でかつモノエポキシサイドの反応量が十分に多い場合、得られるポリエーテル類は分子量の面で実質上単一と見なすことができるポリエーテル類が得られる。

【0025】目的の分子量を有するポリエーテル類が得られた後、通常触媒を失活させポリエーテル類から触媒残渣を除去する精製が行なわれる。ある場合には、他の触媒を用いてモノエポキシサイドを反応させてもよい。例えば、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて比較的高分

子量の水酸基末端ポリエーテルにエチレンオキシサイドを反応させることは困難であり、そのため触媒をアルカリ金属触媒に変換した後エチレンオキシサイドを反応させる手段が知られている。従って、本発明により製造したポリエーテル類にこの手段を適用して、その後に精製を行なってもよい。

【0026】本発明におけるイニシエーターは少なくとも1個の水酸基を有する化合物である。水酸基の数に上限はないが、好ましくは1~8である。またその分子量は、目的とするポリエーテル類よりも低分子量のものであり、好ましくは、目的とするポリエーテル類の分子量の1/2以下、または水酸基当たりの分子量が1000以下（勿論、目的とするポリエーテル類の分子量以下）の化合物である。特に好ましくは、目的とするポリエーテル類の分子量の1/2以下でかつ水酸基当たりの分子量が500以下の化合物である。

【0027】第1のイニシエーターと第2のイニシエーターは、同一の化合物であっても異なる化合物であってもよい。通常は同一の化合物が使用される。しかし、水酸基数が同一の異なる化合物も使用できる。なぜなら、目的とするポリエーテル類の分子量が高くなるほど、水酸基数が同一である限り低分子量のイニシエーターの残基がポリエーテル類の性質に及ぼす影響は少ないからである。この場合は特に、モノエポキシサイドの付加量が異なる以外は同一のイニシエーターの使用が好ましい。またある場合には、水酸基数の異なるイニシエーターを使用してもよい。その場合、ポリエーテル類として異なる水酸基数を有するポリエーテルの混合物が得られる。

【0028】イニシエーターとしては特に2~8個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール、シュクロースなどの4価以上のアルコール、およびこれらのアルコールにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0029】また、ビスフェノールA、レゾール、ノボラックなどのフェノール性水酸基やメチロール基を有する化合物、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどの水酸基と他の活性水素を有する化合物、およびこれらにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。その他、リン酸やその誘導体、その他のポリヒドロキシ化合

物も使用できる。これらポリヒドロキシ化合物は2種以上を併用することもできる。

【0030】本発明は、また、1価のイニシエーターにモノエポキシサイドを開環反応せしめてポリエーテルモノオールを製造する方法にも適用できる。1価のイニシエーターとしては、たとえばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、その他のモノオール、フェノール、アルキル置換フェノールなどのフェノール誘導体、およびこれらにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を1個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0031】これらイニシエーターとしては特に1〜多価のアルコールあるいはフェノール類のアルキレンオキシサイド付加物が好ましい。その水酸基当たりの分子量は、1000以下、特に500以下が好ましい。その下限は、水酸基当たり1個のアルキレンオキシサイドが付加した場合の分子量である。

【0032】本発明におけるモノエポキシサイドは、炭素数3以上のモノエポキシサイドであり、特に炭素数3以上のアルキレンオキシサイドが好ましい。さらに好ましくは、プロピレンオキシサイド、1,2-エプキシオキシサイド、2,3-エプキシオキシサイド、エピクロルヒドリンなどの炭素数3〜4のアルキレンオキシサイドが好ましく、最も好ましくはプロピレンオキシサイドである。それら単独あるいはそれらの2種以上またはそれらとスチレンオキシサイド、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの他のモノエポキシサイドを併用して使用することができる。場合によっては、炭素数2のモノエポキシサイド、即ちエチレンオキシサイド、をこれらモノエポキシサイドと併用することもできる。2種以上のアルキレンオキシサイドの使用あるいはアルキレンオキシサイドと他のモノエポキシサイドの使用の場合は、それらを混合して付加しあるいは順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

【0033】得られるポリエーテル類の分子量は特に限定されるものではない。しかし、常温で液状である製品がその用途の面から好ましい。イニシエーター1モルに対するモノエポキシサイドの反応量は少なくとも約10モルが好ましく、少なくとも約50モルがより好ましい。さらに好ましくは、イニシエーターの水酸基当たり平均少なくとも約10分子、特に少なくとも約30分子反応させて得られるポリエーテル類が好ましい。また水酸基価で表わせば、200以下、特に100以下が適当である。たとえば、ポリウレタンの原料としては、水酸基価で表して約5〜200、特に5〜60の液状ポリエーテルポリオールが好ましい。他の用途、例えば作動油等の油の原料なども上記範囲のポリエーテルポリ（あるいはモノ）オールが好

ましい。

【0034】本発明により得られるポリエーテルポリオールは、それ単独であるいは他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテルポリ（あるいはモノ）オールは、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、あるいはその原料として用いることができる。さらに、本発明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化合物やアシル化合物などの他の化合物に変換して種々の用途に使用しうる。

【0035】以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0036】

【実施例】 【実施例1】

平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシサイド付加物 120 g に、亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.08 g を添加し、120℃においてプロピレンオキシサイド24 g を反応させた。次いでこれに上記と同じ平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシサイド付加物 880 g と亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.13 g を添加混合し、120℃においてプロピレンオキシサイド1976 g を反応させて、水酸基価54.7のポリオキシプロピレントリオールを得た。得られたポリオール中の触媒濃度は70ppmであり、その粘度は25℃において620cp、(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は1.12であった。

【0037】 【実施例2】

平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシサイド付加物 250 g に、亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒 0.165 g を添加し、120℃においてプロピレンオキシサイド50 g を反応させた。次いでこれに上記と同じ平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシサイド付加物 750 g と亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒 0.045 g を添加混合し、120℃においてプロピレンオキシサイド1950 g を反応させて、水酸基価54.4のポリオキシプロピレントリオールを得た。得られたポリオール中の触媒濃度は70ppmであり、その粘度は25℃において630cp、(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は1.13であった。

【0038】 【比較例1】

平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシサイド付加物1000 g に、亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.45 g を添加し、120℃においてプロピレンオキシサイド2000 g を反応させて、水酸基価54.8のポリオキシプロピレントリオールを得た。得られたポリオール中の触媒濃度は150ppmであり、その粘度は25℃において620cp、(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は

1.14であった。

【0039】〔比較例2〕

平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物1000gに、亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.21gを添加し、120℃においてプロピレンオキシド2000gを反応させて、水酸基価54.6のポリオキシプロピレントリオールを得た。得られたポリオール中の触媒濃度は70ppmであり、その粘度は25℃において750cp、(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は1.29であった。

【0040】〔比較例3〕

平均分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物1000gに、亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.15gを添加し、120℃においてプロピレンオキシド1000gを反応させた。次いでこれに上記と同じ亜鉛ヘキサシアノコバルテート/グライム錯体触媒0.06gを添加混合し、120℃においてプロピレンオキシド1000gを反応させて、水酸基価55.6のポリオキシプロ

ピレントリオールを得た。得られたポリオール中の触媒濃度は70ppmであり、その粘度は25℃において800cp、(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は1.36であった。

【0041】

【発明の効果】本発明により、より少量の複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、低粘度で分子量分布の狭いポリエーテル類が得られる。例えば、前記比較例1と実施例を比較することより明らかなように、触媒使用量が1/2以下となっても同等のポリエーテルが得られる。また、他の比較例より明らかなように、触媒使用量が同じ場合、単なる低濃度の触媒で反応を開始した場合や単に反応途中で触媒を追加した場合は、高粘度で分子量分布の広いポリエーテル類が生成し、触媒使用量が多い場合と同等のポリエーテル類が得られない。触媒使用量が少なくすむことにより、ポリエーテル類から触媒成分を除去する精製工程が容易となり、経済的にも有利である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)4月27日

【公開番号】特開平4-216823
 【公開日】平成4年(1992)8月6日
 【年通号数】公開特許公報4-2169
 【出願番号】特願平2-411338
 【国際特許分類第6版】
 C08G 65/28 NQP
 【F1】
 C08G 65/28 NQP

【手続補正書】
 【提出日】平成9年12月8日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターにモノエポキサイドを開環付加反応させてポリエーテル類を製造する方法において、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下第1のイニシエーターにモノエポキサイドを開環付加反応させてポリエーテル中間体を製造し、次いで第1のイニシエーターと同一あるいは異なる第2のイニシエーターと任意に複合金属シアン化物錯体触媒とを添加し、しかもそのときのポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの合計に対する複合金属シアン化物錯体触媒の濃度を上記ポリエーテル中間体における複合金属シアン化物錯体触媒の濃度よりも低いものとし、引き続きポリエーテル中間体と第2のイニシエーターの混合物にモノエポキサイドを反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造法。

【請求項2】使用する第1のイニシエーターと第2のイニシエーターとの重量比(第1のイニシエーター/第2のイニシエーター)が40/60〜5/95である、請求項1記載の製造法。

【請求項3】複合金属シアン化物錯体触媒の使用量が最終的に得られるポリエーテル類中の濃度で表わして20〜200ppmである、請求項1または2記載の製造法。

【請求項4】第1のイニシエーターに複合金属シアン化物錯体触媒を300〜800ppm添加し、第2のイニシエーターに複合金属シアン化物錯体触媒を250ppm以下添加してポリエーテル中間体に加える、請求項1、2または3記載の製造法。

【請求項5】第1のイニシエーターに、第1のイニシエーターの水酸基あたり平均1分子以上かつ全モノエポキ

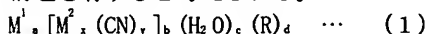
サイドに対して10重量%以下のモノエポキサイドを反応させてポリエーテル中間体を製造する、請求項1、2、3または4記載の製造法。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0001
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は複合金属シアン化物錯体触媒を使用した高分子量のポリエーテルポリオール製造方法に関する。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0010
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0010】本発明における複合金属シアン化物錯体は、前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。



【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0013
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0013】上述のごとく一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属塩 $M^1 X_a$ (M^1 、aは上述と同様、Xは M^1 と塩を形成するアニオン)とポリシアンメタレート(塩) $Z_y [M^2 \cdot (CN)_x]_y$ (M^2 、x、yは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e、fはZ、 M^2 の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混ぜ合わせ、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機化合物Rを除去することにより製造される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】この複合金属シアン化物触媒を用いると、不飽和モノオールの含有量の少ない、あるいは不飽和モノオールの含有量が少なくかつ極めて高分子量の、ポリエーテル類を合成することが可能である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ポリエーテル類は通常モノエポキシサイドとイニシエーターとの混合物に触媒を存在させて反応させることにより製造される。また、反応系にモノエポキシサイドを徐々に加えながら反応を行うこともできる。反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱あるいは冷却することもできる。複合金属シアン化物錯体触媒の使用量は特に限定されるものではないが、最終的に得られるポリエーテル類中の濃度で表わして20～200ppmであることが好ましい。この触媒の最終濃度が低いほどその後ポリエーテル類から触媒を除去する精製が容易となる。この触媒の最終濃度は、必ずしもイニシエーター中の触媒濃度を規定するものではない。なぜなら、イニシエーター中の触媒濃度が一定であっても反応させるモノエポキシサイドの量が多くなるほど触媒の最終濃度は低くなるからである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】本発明において、上記の効果が発揮される理由は明確なものではないが、反応開始時点において反応系内の微量の水分や塩基性不純物などの存在により触媒が被毒され活性が低下するためであると予想される。従って、反応の初期の触媒濃度を高くして初期の活性を確保することにより、たとえ触媒の総使用量が同一であっても上記のような1段法とは異なる効果が発揮される。なお、1段法の場合もモノエポキシサイドの反応量に比例して触媒濃度は低下するが、本発明は前段終了時における触媒濃度よりも低い触媒濃度で後段の反応を始めることに特徴がある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明における前段の反応では、複合金属シアン化物錯体触媒存在下第1のイニシエーターにモノエポキシサイドを反応させてポリエーテル中間体を製造する。前段における触媒濃度は、第1のイニシエーターに対して200ppmを越えることが好ましい。上限は800ppmが好ましい。前記のように触媒濃度が低過ぎると活性が不十分となり、高過ぎると精製における触媒除去が困難となる。好ましい触媒濃度は300～800ppmであり、特に好ましい触媒濃度は300～700ppmである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】後段の反応を始める際の混合イニシエーターにおける触媒濃度は、50～250ppmであることが好ましい。加えて、この触媒濃度は、前段の終了時におけるポリエーテル中間体中の触媒濃度よりも両者の差で表わして100ppm以上少ないことが好ましい。追加の触媒は、第2のイニシエーターとは別に添加してもよく、予め第2のイニシエーターに添加して使用してもよい。なお、第2のイニシエーターに対する触媒使用量は50～250ppmが適当である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】本発明におけるモノエポキシサイドは、炭素数3以上のアルキレンオキシサイドが好ましい。さらに好ましくは、プロピレンオキシサイド、1,2-エプチレンオキシサイド、2,3-エプチレンオキシサイド、エピクロロヒドリンなどの炭素数3～4のアルキレンオキシサイドが好ましく、最も好ましくはプロピレンオキシサイドである。それら単独あるいはそれらの2種以上またはそれらとスチレンオキシサイド、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの他のモノエポキシサイドを併用して使用することができる。場合によっては、炭素数2のモノエポキシサイド、即ちエチレンオキシサイド、をこれらモノエポキシサイドと併用することもできる。2種以上のアルキレンオキシサイドの使用あるいはアルキレンオキシサイドと他のモノエポキシサイドの使用の場合は、それらを混合して付加しあるいは順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.